

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 2 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 平成 1 3 年 特 許 願 第 4 9 5 2 4 号
Application Number:

出 願 人 科学技術振興事業団
Applicant(s):

2 0 0 1 年 1 2 月 6 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】 特許願

【整理番号】 E060P08

【提出日】 平成13年 2月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】

C04B 35/10

C04B 35/057

A01N 59/06

B01J 21/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県大和市下鶴間 2 7 8 6 － 4 － 2 1 2

【氏名】 細野 秀雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都世田谷区松原 5 － 5 － 6

【氏名】 平野 正浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市高津区諏訪 1 － 9 － 2 3 ボールメゾン I I
－ 2 0 5

【氏名】 林 克郎

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【先の出願に基づく優先権の主張】

【出願番号】 平成12年特許願第122368号

【出願日】 平成12年 4月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0014058

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性酸素種を包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性酸素種である O_2^- イオンラジカルおよび／または O^- イオンラジカルを 10^{20}cm^{-3} 以上の高濃度に包接することを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項2】 カルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)を原子当量比で12:14に含む混合原料を用い、焼成温度 1200°C 以上、 1415°C 未満、酸素分圧 10^4Pa 以上、水蒸気分圧 10^2Pa 以下の乾燥酸化雰囲気で固相反応させることを特徴とする請求項1記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の作成方法。

【請求項3】 カルシウムとして炭酸カルシウムまたは水酸化カルシウムまたは酸化カルシウムを、アルミニウムとして、酸化アルミニウムまたは水酸化アルミニウムを原料とすることを特徴とする請求項2記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の作成方法。

【請求項4】 温度 1200°C 以上、酸素分圧 10^4Pa 未満、もしくは水蒸気分圧 10^2Pa 以上の雰囲気で熱処理することを特徴とする請求項1記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物に包接される活性酸素種を取り出す方法。

【請求項5】 O_2^- イオンラジカルによるラマンシフト 1128cm^{-1} 近傍の散乱強度を利用することを特徴とする請求項1記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物に包接される O_2^- イオンラジカルの定量分析法。

【請求項6】 $g_x = 2.00$ 、 $g_y = 2.01$ 、 $g_z = 2.04$ で規定される電子スピン共鳴吸収強度および $g_x = g_y = 2.05$ 、 $g_z = 2.00$ で規定される電子スピン共鳴吸収強度を利用することを特徴とする請求項1記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に包接される O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの定量分析法。

【請求項7】 請求項1記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた酸化触媒。

【請求項8】 請求項1記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた抗菌剤。

【請求項9】 請求項1記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いたイオン伝導体。

【請求項10】 請求項1記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いた固体電解質燃

料電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性酸素種である O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカル（以下両酸素イオンラジカルを総称して、活性酸素種と呼ぶ。）を高濃度に包接する酸化物である $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物とその作成方法および該化合物の用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

O_2^- イオンラジカルは、活性酸素種の1種であり、有機物や無機物の酸化過程で重要な役割を果たすことが知られている。酸化物化合物の固体表面上に吸着した O_2^- については、広範な研究が行われている。（J. H. Lunsford, Catal. Rev. 8, 135, 1973, M. Che and A. J. Tench, Adv. Catal. 32, 1, 1983）。これらの研究のほとんどは、 γ 線などの高エネルギーの放射線を酸化物化合物表面に照射することによって O_2^- イオンラジカルを作成している。

【0003】

O_2^- イオンラジカルを構成アニオンとする結晶は RO_2 （R=アルカリ金属）が知られているが、これらの化合物は、いずれも300℃以下の温度で容易に分解してしまうため、酸化触媒、イオン伝導体などの用途には使用できない。

【0004】

O^- イオンラジカルは、 O_2^- イオンラジカルに比較しても、より活性である。アルカリハライド、カルシウム・アルミガラス中などに少量含まれた例が報告されている（J. R. Bralsford他, J. Chem. Physics, Vol. 49, pp2237, 1968、H. Hosono他, J. Am. Ceramic. Soc. 70, 867, 1987）。しかし、 O^- イオンラジカルを構成イオンとする結晶は、これまで、知られていない。

【0005】

1970年にH. B. Bartlらは、C12A7と称される $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 結晶においては、2分子を含む単位包にある66個の酸素のうち、2個はネットワークには含まれず、

結晶の中に存在するケージ内の空間に「フリー酸素」として存在すると主張している。(H. B. Bartl and T. Scheller, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1970, 547)。

【0006】

本発明者らの一人である細野らは、 CaCO_3 と Al_2O_3 または $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料として空气中で 1200°C の温度で固相反応により合成した $12\text{CaO} \cdot 37\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶中に $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度の O_2^- が包接されていることを電子スピン共鳴の測定から発見し、フリー酸素の一部が O_2^- の形でケージ内に存在するというモデルを提案している。(H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Chem. 26, 1193, 1987)。

この $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、融点 1415°C の安定な酸化物であり、包接される活性酸素種の量を増加させ、可逆的な取り込み、放出が可能となれば、酸化触媒、イオン伝導体などとしての用途が開けるものと期待できる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶において、 O_2^- が包接されていることは、本発明者らの一人により見出されていたが、その濃度は、 10^{19}cm^{-3} と比較的低濃度で、また、より活性な O^- イオンラジカルは見出されていなかった。さらに、その O_2^- を制御して、かつ可逆的に外部に取り出したり、取り込んだりする手段は見出されていなかった。

【0008】

このような化合物を高効率の酸化触媒や抗菌剤等として用いるためには、より高濃度の活性酸素種を包接し、活性酸素種を取り出し、取り込みが可逆的にできることが必要である。また、包接されている活性酸素種の濃度を定量的に分析する手段を確立することも重要である。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略12:14の原子当量比で混合した原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させることにより、 10^{20}cm^{-3} 以上の高濃度の活性酸素種を包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が得られることを

を新たに見出した。本発明は、その化合物自体、その作成方法、包接されたイオンの取り出し手段、および該化合物の用途に関するものである。

【0010】

すなわち、カルシウムとアルミニウムを概略12:14の原子当量比で混合した原料、望ましくは、炭酸カルシウムと γ -酸化アルミニウムを分子当量で12:7で混合した原料を、酸素分圧 10^4 Pa以上、水蒸気分圧 10^2 Pa以下、好ましくは酸素分圧 10^5 Pa以上、水蒸気分圧1Pa以下に制御した雰囲気内で、焼成温度1200℃以上、好ましくは1300℃の高温の条件下で、固相反応させ、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が得られる。該化合物には、活性酸素種が 10^{20}cm^{-3} 以上包接されている。包接量は、電子スピン共鳴およびラマンスペクトルにより分析できる。

【0011】

焼成雰囲気の酸素分圧 10^4 Pa以下、もしくは水蒸気分圧 10^2 Pa以上のときは、包接される活性酸素種濃度は、 10^{20}cm^{-3} 未満である。また、酸素分圧 10^4 Pa以上かつ水蒸気分圧 10^2 Pa以下の乾燥酸化雰囲気でも、焼成温度が1200℃未満では $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が合成されにくい。焼成温度が1415℃を超えると、原料が熔融し、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が合成されにくい。固相反応で、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を合成する場合、原料は、炭酸カルシウムと γ -酸化アルミニウムが適しているが、水酸化カルシウムもしくは酸化カルシウムと水酸化アルミニウムもしくは各種酸化アルミニウム(α 、 δ 、 θ 相)の組み合わせでも合成は可能である。

【0012】

活性酸素種を包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の77Kでの電子スピン共鳴(ESR)スペクトルは、 $g_x = 2.00$, $g_y = 2.01$, $g_z = 2.04$ にて規定されるスペクトルと、 $g_x = g_y = 2.05$, $g_z = 2.00$ にて規定されるスペクトルとの重ね合わせによって構成されている。これらの g 値はそれぞれ、固体中での O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの g 値と一致することから、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物には、 O_2^- イオンラジカルと O^- イオンラジカルが包接されていると結論される。ESR吸収バンドは、室温では、対称的であり、77Kの低温では、非対称になる。

【0013】

これは、室温では、ケージ内で O_2^- イオンラジカルと O^- イオンラジカルは回転

運動しているが、低温では、ケージの壁にある Ca^{2+} イオンと静電的に結合し、空間的に固定されていることに対応している。また、吸収バンドの強度から O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの濃度を定量することができる。

【0014】

該化合物のラマン散乱スペクトルには、 1130cm^{-1} 付近に強い散乱ピークが見られる。このピークは、K. Nakamotoらによって(K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, 1978, Wiley) 報告されている O_2^- イオンラジカルのピークに一致する。ESRの吸収バンドと、ラマン散乱強度には、相関関係があり、ラマン散乱強度から、包接されている O_2^- イオンラジカル強度を定量することができる。該化合物を酸素分圧 10^4Pa 以下、もしくは水蒸気分圧 10^2Pa 以上で加熱すると 1200°C 以上で活性酸素種ないし酸素分子が放出される。

【0015】

図1は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造を示す模式図である。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、立方晶の結晶系(格子定数 $=11.97\text{\AA}$)で空間群は $I43d$ で、単位格子あたり2式量のイオンが存在する。融点は、 1415°C である。該結晶は AlO_4 の4面体が、重合したネットワーク構造に Ca^{2+} イオンが配した構造をとっており、結晶格子中に空隙(ケージ)を有している。

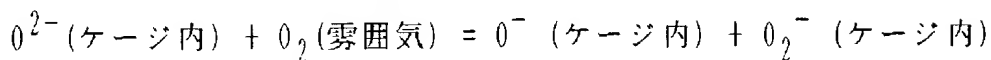
【0016】

すなわち、 $2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) = \text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66} = [\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 2\text{O}^{2-}$ であり、 O^{2-} は、フリー酸素と呼ばれ、ケージの中に存在している。一般に、 O^{2-} は、固体構造中では常にカチオンで配位されており、フリーな状態になることはほとんどない。しかし、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶中では、 O^{2-} イオンは、ケージ内に存在し、カチオンと結合できず、フリーな状態になっている。このような状態を「包接」という。この状態は、固体表面に吸着した状態と類似しており、化学的に非常に活性な状態である。

【0017】

ケージ内に包接された O^{2-} イオンは、ケージ内にあるため、直接、外界雰囲気との反応が防がれている。しかし、 1200°C 以上の高温になると、熱膨張でケージ

のサイズが大きくなり、雰囲気からの酸素分子がケージのボトルネックを通過できるようになる。その結果以下の反応が起こる。



【0018】

すなわち、単位胞あたり2ヶ存在する酸素イオン O_2^{2-} から2つの O^- と O_2^- が生成される。 O^- と O_2^- を高濃度に包接する $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物は、 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot mO_2^- \cdot mO^- \cdot (2-m)O_2^{2-}$ と記述される。ここで、 $m \leq 2$ であり、 O_2^- と O^- と O_2^{2-} はケージ内に包接されている。

【0019】

該化合物を1200℃以上の高温でかつ酸素分圧 10^4 Pa以下の雰囲気、もしくは水蒸気分圧 10^2 Pa以上の雰囲気で熱処理することにより、ケージ内のボトルネック通過が活発になり、活性酸素イオンラジカルの濃度が平衡濃度に遷る過程でケージ内の活性酸素イオンラジカルを雰囲気中に取り出すことができる。

【0020】

本発明の $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物については、 O_2^- イオンラジカルによるラマンシフト 1128cm^{-1} 近傍の散乱強度を利用することによって $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物に包接される O_2^- イオンラジカルを定量分析することができる。

【0021】

また、 $g_x = 2.00$ 、 $g_y = 2.01$ 、 $g_z = 2.04$ で規定される電子スピン共鳴吸収強度および $g_x = g_y = 2.05$ 、 $g_z = 2.00$ で規定される電子スピン共鳴吸収強度を利用することによって $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物中に包接される O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルを定量分析することができる。

【0022】

本発明の活性酸素種を 10^{20}cm^{-3} 以上の高濃度に包接する $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物は、1250℃以上の高温で、活性酸素種ないし酸素イオンあるいは酸素分子を放出させることができるので、酸化触媒として用いて、例えば、有機物を酸化することができる。また、活性酸素種は、優れた抗菌作用を持つことが知られており、活性酸素種を多量に包接する本発明の $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物を抗菌剤として使用することができる。

【0023】

さらに、活性酸素種を多量に包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の活性酸素種は、ほぼフリーな状態で存在して、結晶中を移動できるので、本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は、イオン伝導体として使用することができる。また、該化合物の有するイオン伝導性と、有機物を酸化する能力を組み合わせることにより、固体電解質燃料電池用の電極材料として用いることができる。

【0024】

【実施例】

実施例1

炭酸カルシウムと γ -アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、酸素1気圧の雰囲気、1300℃で2時間焼成した(試料1)。得られた化合物は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ であることをX線回折により確認した。得られた化合物の室温および77KでのESRスペクトルを測定した。

【0025】

図2および図3に、実施例1で得られた化合物のそれぞれ室温および77KでのESRスペクトルを示す。用いたマイクロ波の波長は、9.75GHzであった。室温では、磁界343mTに対照的な形状を持つ吸収バンドが見られた。 g 値は2.02と求められた。77Kでは吸収バンドは非対称的であった。この吸収バンドは、 $g_x=2.002$ 、 $g_y=2.009$ 、 $g_z=2.073$ にて規定される O_2^- イオンラジカルによる吸収バンドと、 $g_x=g_y=2.042$ 、 $g_z=2.001$ にて規定される O^- イオンラジカルによる吸収バンドとの重ね合わせによって構成されている。それぞれの吸収バンドの強度から、 O_2^- イオンラジカルおよび O^- イオンラジカルの濃度は、それぞれ $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ と定量される。

【0026】

比較例1

炭酸カルシウムと γ -アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、大気中で、1300℃で2時間焼成した。(試料2、比較例1)。得られた化合物は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ であることをX線回折により確認した。図3に77KでのESRスペクトルを示す。比較例1(試料2)においては、吸収バンドは3つの成分に分かれ、それぞれ $g_x=2.009$ 、 g_y

$= 2.002$, $g_2 = 2.073$ と求めら、この吸収バンドは O_2^- イオンラジカルによるものであり、その濃度は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と定量される。

【0027】

実施例1(試料1)および比較例1(試料2)に関して、ラマンスペクトルを測定した。図4に、実施例1および比較例1で得られたラマンスペクトルを示す。いずれのスペクトルにも、 1000 cm^{-1} 以下のエネルギー域に $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ による数本の散乱ラインが見られた。実施例1(試料1)では、それに加え、 1128 cm^{-1} に O_2^- イオンラジカルによるラマンピークが見られた。

【0028】

実施例2

炭酸カルシウムと γ -アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、大気中で、 1300°C で2時間焼成した後、さらに酸素1気圧の雰囲気で、 1300°C で2時間焼成した(試料3)。得られた化合物は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ であることをX線回折により確認した。得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に含まれる O_2^- イオンラジカル濃度をESRおよびラマン散乱スペクトルにより定量したが、包接量は、 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、ESRスペクトルから、 O^- イオンラジカルが $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 包接されていることがわかった。

【0029】

実施例3

実施例1で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を大気中で、 1300°C で2時間熱処理した。(試料4)。熱処理後の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に含まれる O_2^- をESRおよびラマン散乱スペクトルにより定量したが、包接量は、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。熱処理により単位格子あたり合計 $3.8 - 0.02 = 3.78$ の活性酸素種が減少したことが分かる。その大半は大気中に放出される。

【0030】

上記の実施例と比較例を比較して下記の表1に示す。実施例1(試料1)および実施例2(試料3)に包接される活性酸素種の量は、単位格子あたり3.8で、理論的に予想される最大合計値 $2 + 2 = 4$ にはほぼ等しい。

【0031】

【表 1】

| | 焼成、加熱条件 | O_2^- イオンラジカル 濃度 (cm^{-3})/(単位格子当 たり) | O^- イオンラジカル 濃度 (cm^{-3})/(単位格子当 たり) |
|-------|---|--|--|
| 実施例 1 | 酸素 1 気圧中 1300℃, 2 時間 | $1 \times 10^{21} / 1.9$ | $1 \times 10^{21} / 1.9$ |
| 実施例 2 | 空气中 1300℃, 2 時間 → 酸素 1 気圧中 1300℃, 2 時間 | $1 \times 10^{21} / 1.9$ | $1 \times 10^{21} / 1.9$ |
| 実施例 3 | 酸素 1 気圧中 1300℃, 2 時間 → 空气中 1300℃, 2 時間 | $1 \times 10^{19} / 0.02$ | 検出限界以下/検出 限界以下 |
| 比較例 1 | 空气中 1300℃, 2 時間 | $1 \times 10^{19} / 0.02$ | 検出限界以下/検出 限界以下 |

【0032】

実施例1で得られた $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物の昇温脱離ガス分析を実施した。測定室の雰囲気は、真空であった。実施例1で得られた化合物からは、1200℃以上で、(分子量)/(電荷) = 32のピークが急激に大きくなり、活性酸素種が放出されることが確認された。図5に、実施例1および比較例1で得られた $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物の(分子量)/(電荷) = 32に対する昇温脱離ガス分析カーブを示す。

【0033】

これらの実施例で示されるように、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ の焼成温度および雰囲気酸素分圧ならびに $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ の熱処理温度および雰囲気酸素分圧を制御することにより、雰囲気中の酸素を該化合物に可逆的に取り込み、また放出することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図1は、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ の結晶構造を表す模式図である。

【図 2】

図2は、実施例1で得られた化合物の室温でのESRスペクトルを表すグラフである。

【図 3】

図 3 は、実施例 1 で得られた化合物および比較例 1 の 77K での ESR スペクトルを表すグラフである。

【図 4】

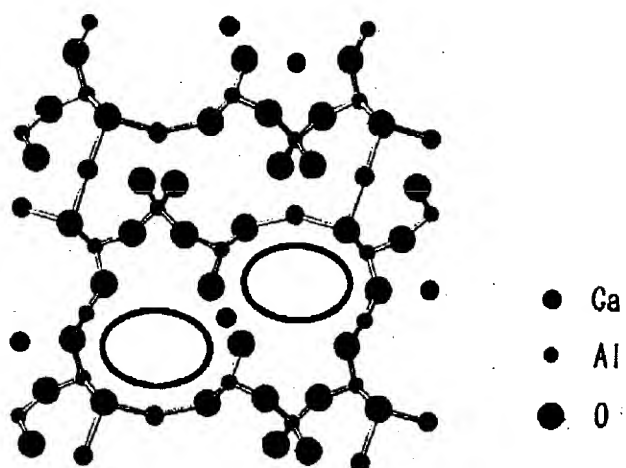
図 4 は、実施例 1 および実施例 2 で得られた化合物のラマンスペクトルを示すグラフである。

【図 5】

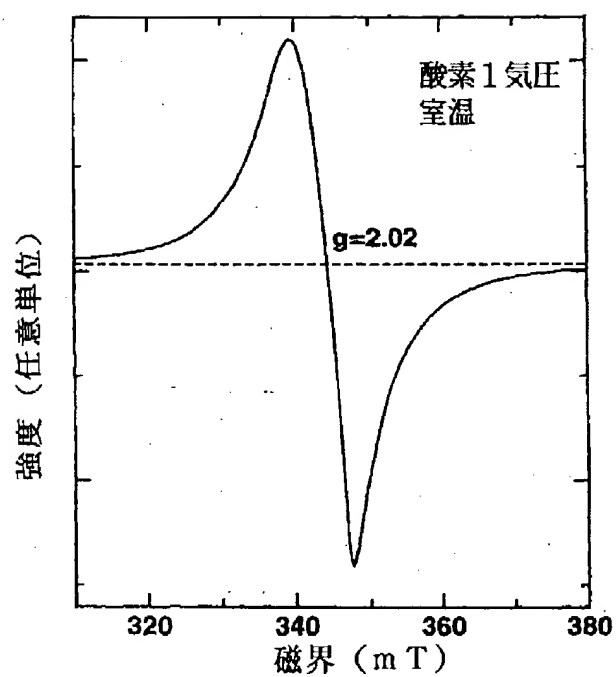
図 5 は、実施例 1 および比較例 1 の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の (分子量)/(電荷) = 32 に対する昇温離脱ガス分析カーブを示すグラフである。

【書類名】 図面

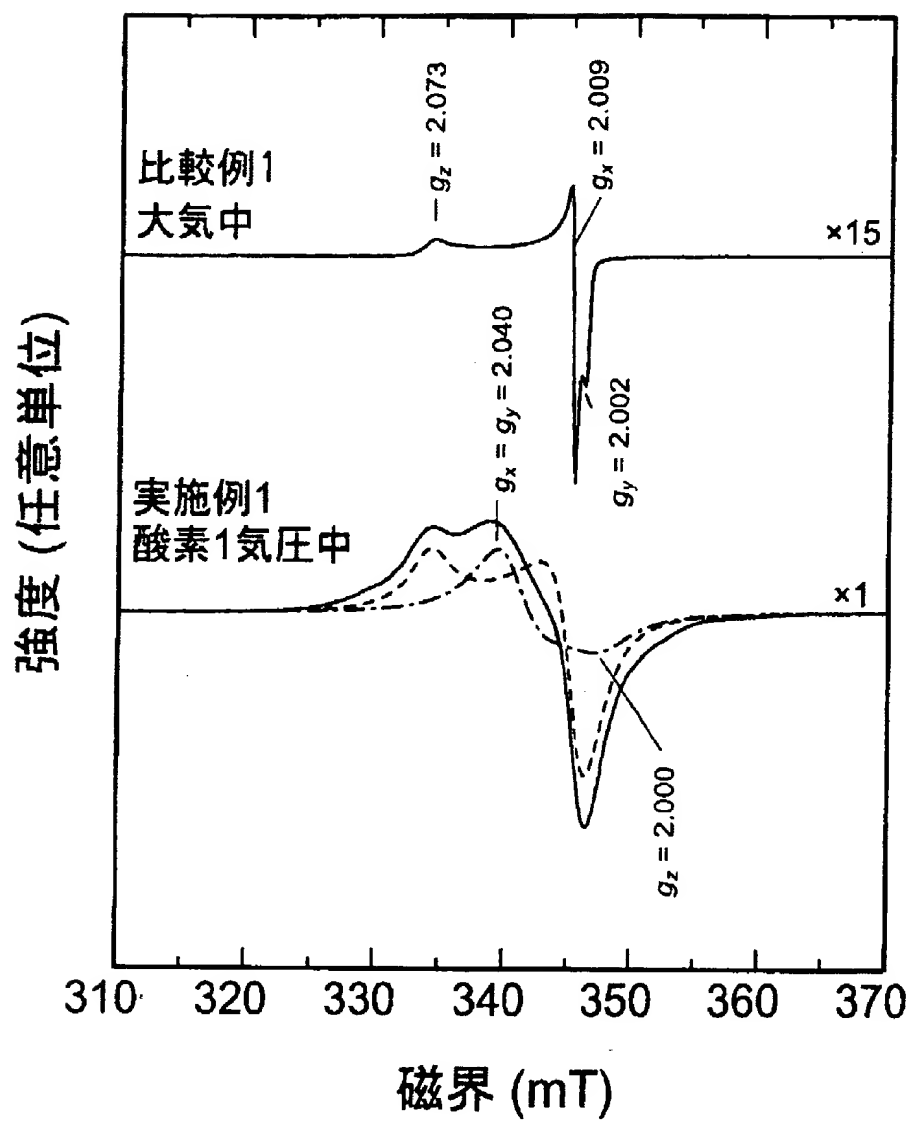
【図 1】



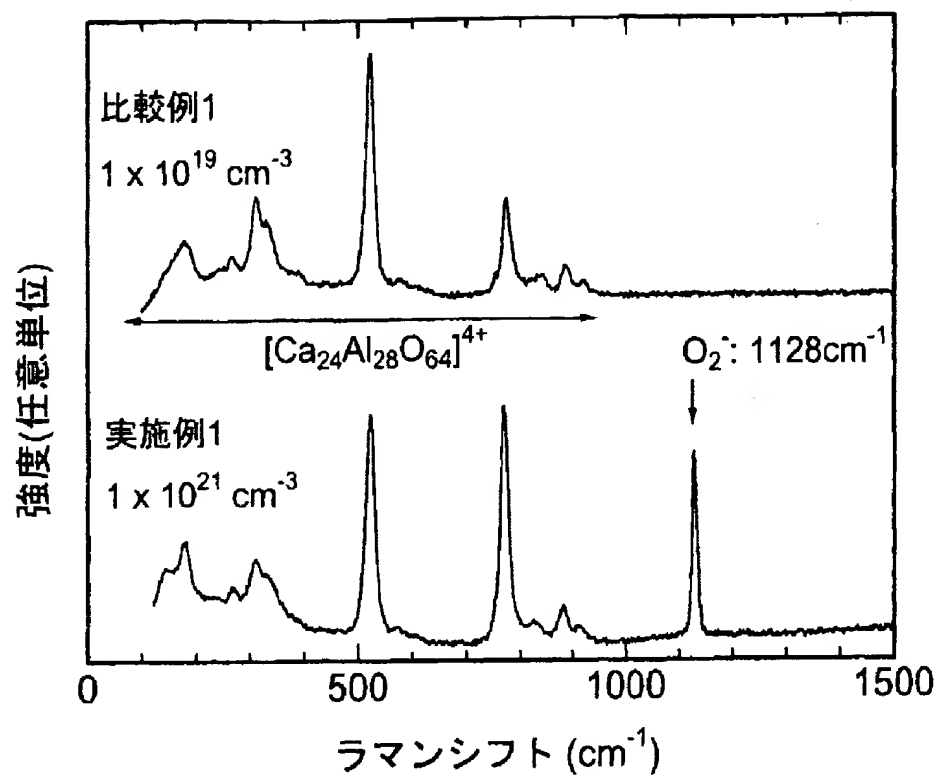
【図 2】



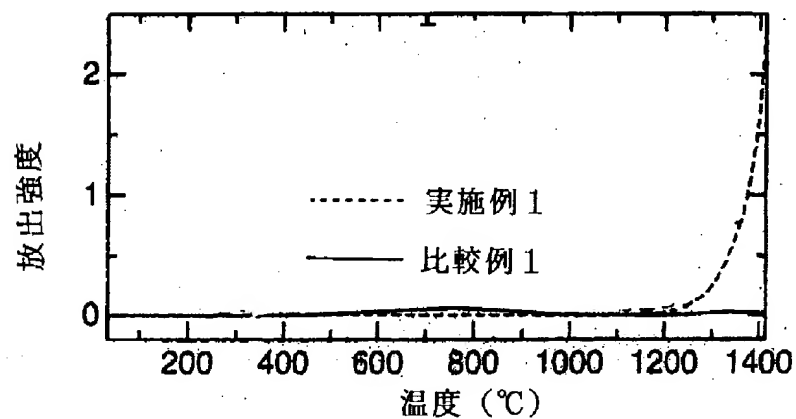
【圖 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 酸化物の利用。

【構成】 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を O_2^- イオンラジカルおよび／または O^- イオンラジカルを 10^{20}cm^{-3} 以上の高濃度を含むものとする。この化合物は、酸化触媒、抗菌剤、イオン伝導体、固体電解質燃料電池用電極などの用途に使用される。

【選択図】 図 4

出願人履歴

3 9 6 0 2 0 8 0 0

19980224

名称変更

5 9 9 1 7 1 1 8 7

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

科学技術振興事業団